

© PAJ / JPO

PN - JP11310749 A 19991109

TI - WATER-BASED SURFACE TREATING AGENT,  
SURFACE-TREATED STEEL SHEET, AND ITS PRODUCTION

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chromium (VI)-free  
surface-treating agent which can give a treated sheet equivalent in  
performance to a chromate-treated one and to obtain a  
surface-treated steel sheet on which a coating film of the surface  
treating agent has been formed.

- SOLUTION: There are provided a water-based surface-treating  
agent containing 50-85.9 wt.% (in terms of the solid matter) acrylic  
emulsion having a glass transition temperature of 20-70 deg.C,  
4-10 wt.% (in terms of the solid matter) imino-containing methylated  
melamine resin, 10-40 wt.% (in terms of the solid matter) at least  
either of colloidal silica containing adsorbed ammonium ions or  
colloidal silica coated with aluminum oxide, and 0.1-10 wt.% (in  
terms of the solid matter) ammonium vanadate and having a pH of 8  
-10 and a surface-treated steel sheet prepared by forming a  
coating film of the water-based surface-treating agent on a steel  
sheet.

PD - 1999-11-09

AP - JP19980119813 19980430

IN - MIYAUCHI YUJIRO;KANAI HIROSHI;KABEYA MOTOO;KOBORI  
SATORU;TAKIMOTO MASATERU

PA - NIPPON STEEL CORP;NIPPON PAINT CO LTD

SI - C09D161/32

I - C09D133/04 ;B05D7/14

© WPI / DERWENT

- TI - Aqueous surface treatment agent for domestic electrical appliances, building materials and motor vehicles - contains specific amount of acrylic emulsion, methylate melamine resin, colloidal silica or ammonium oxide and ammonium vanadate
- AB - JP11310749 NOVELTY - Surface treatment agent contains (by solid content conversion): 50-85.9 weight percent of acryl emulsion (glass transition point=20-70 deg. C), 4-10 wt.% of methylated melamine resin containing imino group and 0.1-10 wt.% of ammonium vanadate. The composition includes 10-40 wt.% of colloidal silica or aluminum oxide coated with colloidal silica which absorbs ammonium ion and has pH of 8-10.
- USE - For surface treated steel plate (claimed) having skin layer made of surface treatment agent with adhesion amount of 0.3-10 g/m<sup>2</sup> and its manufacture by drying surface treatment agent applied on a plate at 50-250 deg. C (claimed).
  - ADVANTAGE - Corrosion resistance is increased. Environmental pollution is prevented, since the product has rust-proof property. Dew formation is prevented on the product.
  - (Dwg.0/0)
- PN - JP11310749 A 19991109 DW200005 C09D133/04 008pp
- PR - JP19980119813 19980430
- PA - (NIPA ) NIPPON PAINT CO LTD  
- (YAWA ) NIPPON STEEL CORP
- IC - B05D7/14 ;C09D133/04 ;C09D161/32
- MC - A04-F01A A08-C08 A08-R A08-R06A A10-E08C A12-B01E  
A12-B01J G02-A02C G02-A02F G02-A05B G02-A05F
- AN - 2000-057151 [05]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310749

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 133/04

C 0 9 D 133/04

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

Z

// C 0 9 D 161/32

C 0 9 D 161/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-119813

(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月30日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 宮内 優二郎

千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(72) 発明者 金井 洋

千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 強

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系表面処理剤、表面処理鋼板、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロメート処理と同等レベルの、6価クロムを含まない表面処理剤、及びこの表面処理剤による皮膜を形成した表面処理鋼板を得る。

【解決手段】 ガラス転移点 20～70℃のアクリルエマルジョンを固形分換算で 50～85.9 重量%と、イミノ基含有のメチル化メラミン樹脂を固形分換算で 4～10 重量%と、アンモニウムイオンを吸着させたコロイダルシリカまたは酸化アルミニウムで被覆されたコロイダルシリカのうちの少なくとも 1 種を固形分換算で 10～40 重量%と、バナジン酸アンモニウムを固形分換算で 0.1～10 重量%とを含有し、pH が 8～10 である水系表面処理剤と、この水系表面処理剤を用いて鋼板上に皮膜を形成した表面処理鋼板及びその製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移点20～70℃のアクリルエマルジョンを固形分換算で50～85.9重量%と、イミノ基含有のメチル化メラミン樹脂を固形分換算で4～10重量%と、アンモニウムイオンを吸着させたコロイダルシリカまたは酸化アルミニウムで被覆されたコロイダルシリカのうちの少なくとも1種を固形分換算で10～40重量%と、バナジン酸アンモニウムを固形分換算で0.1～10重量%とを含有し、pHが8～10であることを特徴とする水系表面処理剤。

【請求項2】 請求項1に記載の水系表面処理剤を固形皮膜とし、固形皮膜の付着量が0.3～10g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする表面処理鋼板。

【請求項3】 請求項1に記載の水系表面処理剤を鋼板上に塗布し、到達板温50～250℃となる条件で乾燥焼付けることを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、家電用、建材用、自動車用等に用いられる、6価クロムを含有しない、耐食性に優れた水系表面処理剤及び表面処理鋼板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 鋼板の表面処理の分野では、鋼板の耐食性向上のために6価クロムを含有するクロメート処理が多用されている。しかし、この6価クロムは有害元素であることが知られており、この6価クロムを含有しない表面処理剤、表面処理鋼板への要求が高まっている。また、3価クロムが主体である電解クロメートも、若干の6価クロムを含有することがあるため、将来使用しにくくなる可能性がある。クロメート処理は、鋼板やめっき鋼板等の一次防錆処理や、塗装や被覆のための下地処理として使用されているが、このクロメート処理に代わるクロムを含有しない処理技術の開発が望まれている。クロムを含有しない表面処理技術として、りん酸亜鉛処理等のりん酸塩処理がある。しかし、りん酸塩処理は一次防錆処理としてはやや耐食性がクロメートに劣っており、塗装下地処理としても耐食性を確保するためにはクロムシーリングが必要であるなど、クロメートの代替技術としては不十分である。

【0003】 特開平5-195244号公報「クロムフリー塗布型酸性組成物による金属表面処理方法」には、a) 陰イオン成分の各々が、1) 少なくとも4個のフッ素原子と、2) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、けい素、及びほう素からなる群から選ばれる少なくとも1個の元素と、任意成分として3) 1個以上の酸素原子とを含む前記陰イオン成分と、b) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、すず、ジルコニウム、鉄、アルミニウム及び銅からなる群から選ばれる元素の陽イオン成分であって、該陽イオン全数が、成分a) の

陰イオン全数の1/3以上である陽イオン成分と、c) 前記組成物のpHを約0.5ないし5.0の範囲内に保つに十分な量の遊離酸と、任意成分として、d) 直接乾燥によって有機樹脂薄膜を形成する組成物とを含む水性酸性液状組成物によるクロムフリー化成被膜を金属表面に形成する金属表面処理方法が提案されている。

【0004】 また、特開平7-145486号公報の「金属表面処理用組成物及び処理方法」には、a) フッ素原子と、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、シリコン、ほう素の1種以上の原子と、イオン化性水素原子、および/または1個以上の酸素原子とを含有するアニオンからなる成分、ただし成分b) のカチオン数/成分a) のアニオン数比=1/5以上、c) りん含有有機オキシアニオンおよび/またはホスホン酸アニオンからなる成分、d) 水溶性および水分散性ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の1種以上からなる成分、およびe) この組成物のpHを0.5から5.0に保つのに足る量の酸成分、を含む水性組成物により金属表面にクロムを含まない被覆層を形成する処理方法が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記公報に提案されたクロムを含まない金属表面処理方法は、いずれも従来のクロメート処理されたものと同等の性能、すなわち、クロメート処理と同等の耐食性、塗膜密着性を満たすには至っていない。本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は従来のクロメート処理と同等の性能を持つ後処理、及び被覆前処理用の表面処理剤及び表面処理鋼板を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであって、その要旨とするところは、

(1) ガラス転移点20～70℃のアクリルエマルジョンを固形分換算で50～85.9重量%と、イミノ基含有のメチル化メラミン樹脂を固形分換算で4～10重量%と、アンモニウムイオンを吸着させたコロイダルシリカまたは酸化アルミニウムで被覆されたコロイダルシリカのうちの少なくとも1種を固形分換算で10～40重量%と、バナジン酸アンモニウムを固形分換算で0.1～10重量%とを含有し、pHが8～10であることを特徴とする水系表面処理剤、

【0007】 (2) 前記(1)に記載の水系表面処理剤を固形皮膜とし、固形皮膜の付着量が0.3～10g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする表面処理鋼板、(3) 前記(1)に記載の水系表面処理剤を鋼板上に塗布し、到達板温50～250℃となる条件で乾燥焼付けることを特徴とする表面処理鋼板の製造方法、である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の表面処理剤及び表面処理鋼板について、以下に説明する。本発明におけるアクリルエマルジョンとイミノ基含有メチル化メラミン樹脂に

ついて説明する。アクリルエマルジョンの基本骨格は直鎖型が基本であるが、架橋構造を有するものでもよい。数平均分子量（以下 $M_n$ と称する）は100000～200000であることが望ましく、 $M_n$ が100000以下では皮膜強度が不足し、200000以上ではリフロー性が低下し均一塗布性が悪くなる。内部架橋型で、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が20～70℃、好ましくは50から70℃である。 $T_g$ が20℃未満では皮膜強度が不足し、70℃以上では皮膜の伸びが不足して、加工部の密着性や耐食性が低下する。

【0009】アクリルエマルジョンの粒径は300nm以下であることが望ましい。300nmを越えると、造膜性が悪くなり耐食性が低下する。アクリルエマルジョンは固形分換算で50～85.9重量%配合される。50%未満の配合量では、造膜性が悪くなり、密着性や耐食性が低下する。85.9%を越える配合量では、防錆効果のあるバナジン酸アンモニウムやシリカの配合量が低くなるため、耐食性が低下する。更に、イミノ基含有のメチル化メラミン樹脂（以下メラミン樹脂と称する）をアクリルエマルジョンの架橋剤として用いることにより、皮膜強度が上がる。メラミン樹脂は、固形分換算で4～10重量%配合される。4%未満では強度の向上効果がなく、10%を越えると逆に硬くなりすぎて、加工部の皮膜のワレを生じやすくなり加工部の耐食性が低下する。

【0010】コロイダルシリカとしては、アンモニウムイオン吸着型あるいは酸化アルミニウム被覆型のうちの少なくとも1種を用いる。アンモニウムイオンを吸着させたコロイダルシリカは、特に亜鉛系めっき鋼板に対する親和性が高く、耐食性の向上効果が著しい。例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスNS」、「スノーテックスNXS」（以上、日産化学工業社製）、「アデライトAT-20N」（旭電化工業社製）などが挙げられる。酸化アルミニウム被覆型のコロイダルシリカも同様の効果がある。例として、「アデライトAT-20A」（旭電化工業社製）などが挙げられる。コロイダルシリカの添加量は、固形分換算で10～40重量%であり、好ましくは25～35重量%である。10%未満の場合には耐食性が劣り、40%を越えても耐食性が低下する。また塗装しにくくなる。

【0011】バナジン酸アンモニウムは、防錆効果が高い。処理浴中に固形分重量換算で0.1～10%配合される。0.1%未満では耐食性が不足し、10%を越えると液安定性に欠ける。本表面処理剤の特徴は、バナジン酸アンモニウムとコロイダルシリカを併用した点にある。バナジン酸アンモニウムは、コロイダルシリカの表面に吸着して、相乗的に防錆効果が向上するものと考えられる。特に、コロイダルシリカがアンモニウムイオン吸着型や酸化アルミニウム被覆型の場合に、吸着しやすく、耐食性も向上する。

【0012】処理浴のpHは8～10であることが好ましい。pHが8未満では、浴寿命が短くなる。pH10を越えると、アルカリ分によって素地の溶解が生じて、処理浴中に素地金属が溶出し、密着性や耐食性の低下を招く恐れがある。また、浴安定性も低下することがある。浴のpHを調整するため薬剤を加えることが可能である。本発明の表面処理剤には、造膜性を向上させ、均一で平滑な塗膜を形成するために公知の溶剤や造膜助剤等を加えてもよい。たとえば、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のものをあげることができる。溶剤を加えることは、焼付け時に水が100℃で一気には揮発することを防止して、ワキの発生を防止することにも役に立つ。

【0013】本発明の表面処理剤には、他の成分が配合されていてもよい。たとえば、顔料、界面活性剤、添加剤、シランカップリング剤等である。顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、カオリングレー、カーボンブラック、酸化鉄等の無機顔料や、シアニンプルー等の有機顔料が例示される。シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-（2-（ビニルベンジルアミノ）エチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0014】前述の表面処理剤は、公知の方法で鋼板上に塗布され、乾燥、焼付けされることによって表面処理皮膜が形成される。塗布の方法は特に限定されず、公知の方法が使用できるが、例えば、ロールコート、吹き付け、エアナイフ、スピンコート、カーテンコート、浸漬塗布等の方法が挙げられる。必要に応じて、鋼板の表面に公知の方法で前処理を施した後に、本発明の表面処理剤を塗布することができる。たとえば、水洗、湯洗、アルカリ脱脂、酸洗、研削、ブラッシング、溶剤脱脂等である。

【0015】処理される鋼板としては、冷延鋼板、熱延鋼板、亜鉛めっき鋼板、合金元素がNi、Cr、Feのいずれか1種類以上からなる亜鉛合金めっき鋼板、前述の亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっき鋼板をベースにSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaCrO<sub>4</sub>等の金属酸化物を分散析出させる亜鉛系分散めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ合金めっき鋼板、ステンレス鋼板などが挙げられる。

【0016】表面処理剤の乾燥後の付着量は、特に限定されないが、0.3～10g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>が望ましい。0.3g/m<sup>2</sup>未満では耐食性が確保できず、10g/m<sup>2</sup>を越えると乾燥性が低下する。また、エリクセン加工部の皮膜密着性や、上塗り塗膜を塗装後のエリクセン加工部の塗膜密着性が

低下する。さらに、エリクセン加工部の耐食性が低下することもある。

【0017】表面処理剤の乾燥、焼付けの条件は、特に限定されないが、到達板温が50～250℃、特に好ましくは80～220℃であることが望ましい。50℃未満では乾燥性が不十分となる。また250℃を越えると硬化が進みすぎ、密着性に若干の低下傾向が見られる。乾燥の方法も限定されないが、熱風加熱、誘導加熱、近赤外線加熱、遠赤外線加熱、間接加熱等公知の方法が適用できる。銅板を予熱しておいて、熱時に塗布し、余熱で乾燥させる方法でも良い。

【0018】本発明による表面処理剤で、同じ表面を多数回処理することも可能である。すなわち、上述の方法で1層目の皮膜を銅板上に形成した後、さらに同様の方法で2層目を形成する、というようにして多層の皮膜を形成することも可能である。この場合には、乾燥後の付着量は10g/m<sup>2</sup>を越えても差し支えない。各層の形成は、からなずしも同じ条件で行う必要はない。

【0019】

【実施例】本発明を実施例をもってさらに詳細に説明する。めっき付着量が片面あたり20g/m<sup>2</sup>の板厚0.8mmの電気亜鉛めっき銅板をアルカリ脱脂剤「サーフ

クリーナー155」（日本ペイント社製）で60℃10秒間脱脂し、水洗後、乾燥した。次いで、表1および表2に示す組成の表面処理剤をロールコーターで塗布し、熱風乾燥炉で乾燥した。皮膜の付着量と乾燥条件は表1および表2中に示した。なお、処理剤のpH調整のためにアミノアルコール2M-ABS（DMEA）（国産化学社製）を必要に応じて使用した。処理液の安定性は良好で、常温で3カ月間放置した後も、初期とほぼ同等の品質を保持していた。また、めっき付着量が片面あたり60g/m<sup>2</sup>の板厚0.8mmの溶融亜鉛めっき銅板、めっき付着量が片面あたり40g/m<sup>2</sup>の板厚0.8mmの合金化溶融亜鉛めっき銅板、めっき付着量が片面あたり20g/m<sup>2</sup>の板厚0.8mmの亜鉛-ニッケル合金めっき銅板（ニッケル含有量11重量%）を原板とした表面処理銅板も、同じ方法で評価した。表1および表2中にめっき種類を表示した。EGは電気亜鉛めっき銅板、GIは溶融亜鉛めっき銅板、GAは合金化溶融亜鉛めっき銅板、ZNは亜鉛-ニッケル合金めっき銅板である。アクリルエマルジョンの製造例は以下の通りである。

【0020】

【表1】

表 1

No	試験 T <sub>試</sub>	樹脂 樹脂	処理前組成 (固形分重量%)				メッキ状態		乾燥 ℃	評価結果										備考			
			銅 Cu	ニッケル Ni	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	pH	膜厚 μm	板厚 mm		密着性		上塗り密着性		耐腐食性		耐腐食性		耐溶剤性	SST2H <sub>試</sub>		SST2H <sub>試</sub>	Cr <sup>+</sup>	
										平均 μm	エリク セン	平均 μm	エリク セン	平均 μm	エリク セン	平均 μm	エリク セン						
1	40	74	6	15	5	9.4	0.5	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			コメント
2	40	74	6	15	5	9.4	0.8	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
3	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
4	40	74	6	15	5	9.4	0.5	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
5	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
6	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
7	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
8	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
9	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
10	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
11	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
12	40	74	6	15	5	9.4	0.2	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
13	40	74	6	15	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
14	40	50	10	20	10	8.8	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
15	40	65.9	5	10	0.1	8.8	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
16	40	70	10	15	6	9.3	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
17	40	62	4	20	4	8.1	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
18	40	70	10	20	10	8.3	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
19	40	50	10	0	8.0	8.8	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
20	40	70	10	1	9	8.3	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
21	40	70	10	9	10	8.3	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
22	40	74	6	15	5	8.8	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
23	40	74	6	15	5	8	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
24	40	74	6	15	5	8.7	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
25	40	74	6	15	5	10	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
26	40	80.9	4	8	0.1	8.5	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
27	40	80.5	4	5	0.5	8.5	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
28	40	80	4	6	8	1	9.5	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
29	40	70	4	7	8	8	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
30	40	76	4	9	6	5	9.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
31	40	71	4	10	4	10	8.3	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
32	30	74	6	15	5	8.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
33	50	74	6	15	5	8.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
34	80	74	6	15	5	8.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			
35	70	74	6	15	5	8.4	0.6	150	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	無し			

(注) 1) パナソニック・ニッケル 2) 上塗り密着性の密着性試験  
3) 上塗り密着性、密着性3.0分浸漬、2.4時間浸漬後の密着性試験

(注) 1) ナイロン膜アンモニウム、 2) 上塗り密着後の密着性試験、 3) 上塗り密着後の密着性試験

表 2

No	樹脂	処理液組成 (固形分重量%)					メッキ液組成		乾燥 温度 °C	評価結果					備考																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		樹 脂	メ タ リ ン	シリ カ N/A	V a 酸 1)	pH	付 着 量 g/m <sup>2</sup>	外 観		密着性		上塗り密着性(2)		上塗り2次(3)		耐 熱 性	耐 水 性	耐 油 性	耐 腐 蝕 性	耐 溶 剤 性	SST2hrs 平面 エリク セン	SST24hrs 平面 エリク セン	Cr <sup>++</sup> 有無	コ メ ン ト																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
										平 面 エリク セン	エリク セン	平 面 エリク セン	エリク セン	平 面 エリク セン											エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン	エリク セン

(注) 1) バナジン酸アンモニウム、2) 上塗り塗料後の密着性試験、3) 上塗り塗料後、沸騰水30分浸漬し24時間放置後の密着性試験

【0022】攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、2つの滴下ポート及び温度計を具備した3リットルのフラスコに、ラジカル重合型アニオン性反応性乳化剤「アクアロンHS-10」(第一工業製薬社製) 2g、ラジカル重合型のアニオン性反応性乳化剤「アクアロンRN-50」(第一工業製薬社製、有効成分65%) 6.2g、

及びイオン交換水300gを仕込んだ。また、イオン交換水600gに「アクアロンHS-10」8g及び「アクアロンRN-50」24.8gを溶解した乳化剤水溶液に、スチレン/メタアクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/アクリル酸4-ヒドロキシブチル/エチレングリコールジメタクリレート=3



00/290/295/10/100 (重量比) のモノマー混合物を攪拌しながら添加して乳化させ、得られたプレ乳化物を一方の滴下ロートに仕込んだ。もう一方の滴下ロートには、イオン交換水300gに過硫酸アンモニウム3gを溶解した開始剤水溶液を仕込んだ。

【0023】窒素雰囲気下でプレ乳化物の全量の1/10をフラスコ内に投入し、80℃に加熱した後、開始剤水溶液の全量の1/4を仕込んで反応を開始させた。開始剤を添加してから10分経過した後、残りのプレ乳化物と残りの開始剤水溶液をそれぞれ120分、140分かけて均一に滴下した。その後120分間80℃で攪拌し、反応を終了させた。冷却後、アンモニア水で反応を中和し、固形分45重量%のアクリルエマルジョンを得た。表面処理剤は、固形分重量%が20%となる量の純水と、コロイダルシリカ、バナジン酸アンモニウムを添加して混合溶解させた。この溶解液に樹脂溶液を加え、必要に応じてpH調整しながら攪拌して得た。コロイダルシリカとしては、アンモニウムイオン吸着型として「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)を、酸化アルミニウム被覆型として「アデライトAT-20A」(旭電化工業社製)を用いた。表1および表2中、シリカの欄で「N」は前者を、「A」は後者を示している。メラミン樹脂としてはサイメル327(三井サイテック社製)を用いた。作成した表面処理鋼板について、以下の評価を行った。

#### 【0024】1. 仕上がり外観

目視により処理膜の外観を判定し、評点をつけた。評点は、5：均一、4：極く僅かにムラあり、3：部分的にムラあり、2：全体的にムラあり、1：全面にムラがひどい

#### 【0025】2. 表面処理皮膜の密着性

JIS K 5400の8.5.2に記載の基盤目テープ法(すきま間隔1mm)によって判定した。また、JIS K 5400の8.2に規定のエリクセン試験機で7mm押し出した部分の皮膜の密着性を、テープ剥離法によって調べ、評点をつけた。評点は、10：剥離なし、8：5%以下の剥離面積、6：5%超10%以下の剥離面積、4：10%超30%以下の剥離面積、2：30%超の剥離面積、とした。目視によって判定しにくい場合には、メチルバイオレットの3%アセトン溶液で皮膜を染色し、染色された部分には皮膜が存在し、染色されない部分には皮膜が存在しない、として密着性を判定した。処理膜の外観の評価についても同様である。

#### 【0026】3. 上塗り塗膜密着性

メラミンアルキッド塗料であるオルガセレクト100(日本ペイント社製)を乾燥膜厚25μmとなるようにスプレーで塗布して150℃20分熱風炉で乾燥焼付け後、2と同様の方法で密着性を確認した。また、塗膜に基盤目を入れてから、基盤目を入れた部分をJIS K 5400の8.2に規定のエリクセン試験機で7mm

押し出した後に、基盤目を入れた部分を2と同様な方法でテープ剥離して、塗膜の密着性を調べた。また、表面処理鋼板を沸騰水に30分浸漬し24時間放置した後、上述の方法でアミラック塗膜を塗装した後の塗膜の密着性を調べた。

#### 【0027】4. 耐指紋性

表面処理鋼板の皮膜に指紋を付着させ、指紋の見えやすさを目視で判定し、評点をつけた。評点は、5：指紋跡が見えない、4：極くわずかに指紋跡が見える、3：指紋跡が見える、2：指紋跡が目立つ、1：指紋跡が非常に目立つ、とした。

#### 【0028】5. 耐結露性

蒸留水の水滴を表面処理鋼板の皮膜面に滴下し、1日放置して水を乾燥させた後に跡残りを目視で判定し、評点をつけた。評点は、5：跡残りなし、4：極くわずかに跡残りあり、3：跡残りがある、2：跡残りが目立つ、1：跡残りが非常に目立つ、とした。

#### 【0029】6. 耐食性(SST)

平板(切断ままの鋼板の端面部と裏面部をシール)と、エリクセン7mm加工部(エリクセン試験機で7mm押し出した鋼板の端面部と裏面部をシール)について、塩水噴霧試験(JIS Z 2371に規定されるもの)を行い、発生した白錆の発生面積率(%)を目視で求めた。

#### 【0030】7. 耐溶剤性

プレス油をカーゼに染み込ませて表面処理鋼板の皮膜上に塗布し、この油をエタノールまたは灯油を染み込ませたガーゼでふき取り、皮膜の跡残りを目視で判定して評点をつけた。油污れ等をきれいにするために、灯油やエタノールといった溶剤でふき取る作業が行われることがあり、このときにこれらの溶剤で皮膜が損傷を受けないかどうかを評価するための試験である。評点は、5：跡残りなし、4：極くわずかに跡残りあり、3：跡残りがある、2：跡残りが目立つ、1：跡残りが非常に目立つ、とした。

【0031】評価結果を表1および表2に示した。比較した無機クロメート処理は、還元率40%のクロム酸に、シリカ(スノーテックスO、日産化学工業社製)をクロム酸/シリカ=1/3(固形分重量比)となるように加えた処理剤を用い、エアナイフでCrとして付着量を50mg/m<sup>2</sup>に調整し、乾燥板温60℃で乾燥したものをを用いた(比較例No48)。また、固形分換算でオレフィン系樹脂67重量%に、防錆剤としてクロム酸ストロンチウムを5%、スノーテックスNを28%加えた処理剤を、乾燥後の付着量が1.0g/m<sup>2</sup>となるようにロールコーターで塗布し、到達板温150℃で乾燥した表面処理鋼板も比較として用いた(比較例No47)。

【0032】実施例においては、比較に試験を行った無機クロメート処理やバナジン酸アンモニウムの替わりに

クロム酸ストロンチウムを加えた処理に比べて、耐結露性が良好で、皮膜付着量の少ない実施例N○1、2や、乾燥板温が50℃とやや低い水準のN○7、バナジン酸アンモニウム量やシリカ量が少ない水準のN○10、26、27を除くと耐食性は同等以上であることがわかる。N○1、2、10、26、27も、上塗り密着性、耐結露性は6価クロム含有の処理に比べて優れており、また耐食性のレベルも塩水噴霧240時間ではクロム系防錆剤を含む比較例に劣るものの、72時間までの範囲では同等の性能を有しており、実用できるものである。

【0033】これに対し、本発明の範囲に無い例として、樹脂量が少ない比較例N○36では密着性や耐食性が不良であり、メラミン樹脂量が少ない比較例N○37では耐食性と耐溶剤性が悪く、シリカ量が多い比較例N○38では密着性、耐食性が不良であり、シリカ量が少ない比較例N○39、40では耐食性が不良であり、Va酸アンモニウムが多い比較例N○41では加工性、加工部耐食性が不良であり、Va酸アンモニウムが少ない比較例N○42では密着性、耐食性が不良であり、樹脂

Tgが低い比較例N○43では耐食性、耐溶剤性が不良であり、樹脂Tgが高い比較例N○44では加工部耐食性が悪く、処理剤のpHが低い比較例N○45では浴安定性が不良であり、処理剤のpHが高い比較例N○46では耐食性と密着性が悪い。比較例N○47と48は前述の通り6価クロムを含んでいる。原板のめっき種類を変更した水準においても、本発明によれば耐食性、耐結露性、上塗り塗膜密着性に優れた表面処理鋼板が得られる。

#### 【0034】

【発明の効果】以上のように、本発明による表面処理剤及び表面処理鋼板は、特定のアクリル樹脂に6価クロムを含まないバナジン酸アンモニウムとシリカを組み合わせることによって、従来のクロメート処理やクロム系防錆顔料含有の処理剤や処理皮膜に比べて、耐結露性に優れ、ほぼ同等の耐食性を備えている。すなわち、低公害で防錆能に優れた表面処理剤、表面処理鋼板を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 壁屋 元生  
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 小堀 哲  
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内  
(72)発明者 滝本 政輝  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
日本ペイント株式会社大阪事業所内